

УДК 628.34

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.97256

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ФЕРУМОВІСНИХ ВІДХОДІВ ТРАВЛЕННЯ СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ

М. В. Яцков

Кандидат технічних наук, професор*

E-mail: m.v.jatskov@nuwm.edu.ua

Н. М. Корчик

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: n.m.korchyk@nuwm.edu.ua

Н. М. Буденкова

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: n.m.budenkova@nuwm.edu.ua

С. В. Кирилюк

Викладач

Технічний коледж Національного університету водного

господарства та природокористування

вул. Орлова, 35, м. Рівне, Україна, 33027

E-mail: svetik_belik@mail.ru

О. А. Пророк

Аспірант*

E-mail: mr.helgi@outlook.com

*Кафедра хімії та фізики

Національний університет водного

господарства та природокористування

вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

Представлені результати проведених теоретичних та практичних досліджень процесів переробки ферумовмісних відходів травлення сталевих поверхонь, а саме: регенерації та утилізації відпрацьованих травильних розчинів, очищення промивних вод. На основі результатів досліджень обґрунтовані та практично апробовані нові технологічні підходи щодо перероблення відходів з метою мінімізації їх скидів у навколишнє середовище та зниження витрат підприємства

Ключові слова: рідкі відходи, регенерація, гідратація, відпрацьовані травильні розчини, окисно-відновні властивості, промивні води

Представлены результаты проведенных теоретических и практических исследований процессов переработки железосодержащих отходов травления стальных поверхностей, а именно: регенерации и утилизации отработанных травильных растворов, очистки промывных вод. На основе результатов исследования обоснованы и практически апробированы новые технологические подходы к переработке отходов с целью минимизации их сбросов в окружающую среду и снижения расходов предприятия

Ключевые слова: жидкие отходы, регенерация, гидратация, отработанные технологические растворы, окислительно-восстановительные свойства, промывные воды

1. Вступ

Травлення сталевих поверхонь передбачає обробку розчинами кислот (HCl , H_2SO_4) при підвищеній температурі. В результаті цього утворюються рідкі ферумовмісні відходи: відпрацьовані травильні розчини (ВТР) та промивні води (ПВ). ВТР відносяться до висококонцентрованих розчинів, ПВ – до категорії концентрованих розчинів [1].

У ході пошуку раціонального рішення переробки рідких ферумовмісних відходів травлення сталевих поверхонь проведено дослідження процесів регенерації та утилізації ВТР та ПВ. Метою регенерації є можливість повторного використання ВТР як реагенту у процесі травлення. Очищення (знешкодження компонентів) ПВ дозволить повернути їх у виробництво.

Високі концентрації кислот та йонів металів (більше ніж 3 моль/дм³), хімічна агресивність ВТР (рН менше 1) зумовлює необхідність їх переробки в локальних циклах (окремо від основного об'єму стічних вод). Таким чином, розробку технології переробки ВТР з метою відновлення їх властивостей потрібно розглядати як актуальну проблему.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Основними завданнями процесів переробки ВТР є вилучення і повернення у виробництво цінних компонентів, насамперед металів і солей, а також попередження попадання токсичних речовин в навколишнє середовище.

В металургійній та хімічній галузях промисловості застосовують декілька основних методів переробки ВТР. Так, відомий спосіб переробки, який включає усування, нейтралізацію і випаровування. При цьому, з метою попередження осадження малорозчинних фосфатних солей кальцію, нейтралізацію здійснюють розчином амоніаку до значення рН 6–6,5 [2]. Але таким способом неможливо забезпечити комплексну переробку ВТР, оскільки одержаний осад після фільтрування піддають захороненню, що додатково забруднює екосистему.

На практиці ВТР підлягають обробці вапном. Таке знешкодження потребує високих витрат реагенту (3–4 м³ 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 м³ ВТР). Крім того, утворюється велика кількість вапняного шламу (до 80 % від об'єму, що обробляється), який не підлягає подальшій

утилізації. За зберігання ж шламу потрібно платити штраф [3–5].

Іноді застосовують спосіб регенерації, заснований на охолодженні ВТР [5, 6] в кристалізаторі ізогідричного типу, який містить $300 \text{ г/дм}^3 \text{ FeSO}_4$ і $1 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, до $t = -5^\circ\text{C}$. Кристали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ відокремлюють на центрифугі і фасують, а регенований розчин повертають в технологічний процес, але даний спосіб є енерговитратним та підходить для регенерації незначної кількості ВТР.

Для переробки ВТР застосовують також електрохімічні методи: електроліз або електродіаліз [7, 8], але дані методи обробки потребують складного технологічного обладнання та великих витрат електроенергії.

Сучасний метод, який використовується на деяких підприємствах Туреччини, включає осадження йонів феруму у виді шламу та його подальшу іммобілізацію шляхом випалу в обертових печах при $850\text{--}900^\circ\text{C}$ із використанням тетрабурату і силікату натрію в якості добавок. Отриманий продукт стійкий до вилуговування і може використовуватися для подальшої утилізації у вигляді будматеріалів [9]. Хоча даний метод і дозволяє утилізувати ферумовмісні відходи гальванічних виробництв, але є нерентабельним для діючих гальванічних виробництв через високі економічні витрати і необхідність використання додаткового технологічного обладнання.

Відходи цинкування утворюються переважно від процесу гальванічного покриття і включають розчини, що містять високі концентрації металу або їх суміші, головним з яких є йон феруму. Ці сполуки присутні в розчинах у формі сульфатів, хлоридів, ціанатів. Переважаючим способом переробки таких відходів є обробка за допомогою оксиду кальцію CaO та відокремлення осаду у вигляді шламу [10]. Хоча ці методи і ефективні в плані очистки та подальшої утилізації, проте у відходах можуть бути присутні ціаніди та інші органічні компоненти, які потребують попереднього окиснення.

Найбільш сучасним є спосіб переробки кислих ферумовмісних ВТР, який включає окиснення пероксидом гідрогену, з подальшою нейтралізацією і осадженням лужним компонентом та відділенням осаду [11, 12]. Після осушення гідроксиди розкладаються на оксиди феруму, які застосовують для приготування фарб та емалей (ферумоксидні пігменти). Фільтрат – розчин калій хлориду із значенням pH 9–10 після обробки розчином ортофосфатної кислоти до значення pH 8–8,5 утилізують у вигляді рідких добрив. Стічні води після очищення обробляють содою, освітлюють, випаровують. Осад застосовують для одержання цементу. Хоча даний метод і дозволяє отримати корисні компоненти (рідкі добрива, цемент), але є нерентабельним через велику кількість енергоресурсів та витрату дорогих реагентів [13].

Один із методів утилізації ВТР передбачає використання йонообмінної сорбції [4], але для повної регенерації йонообмінних смол необхідна подвійна маса реагентів в порівнянні з масою компонентів, що вилучаються. Крім того, очищенню на йонообмінних смолах перешкоджають наявні у ВТР органічні домішки.

Таким чином, способи, які розглянуті, за сукупністю технологічних операцій і методів обробки можна поділити на:

- 1) хімічне окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} і забезпечення оптимальних умов гідролізу утворених солей з метою вилучення металу у формі нерозчинних гідроксидосполук;
- 2) термічні методи регенерації;
- 3) електрохімічне окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} з наступним вилученням компонентів, наприклад, екстракцією;
- 4) висолювання з наступним доочищенням розчину, наприклад, адсорбцією;
- 5) обробіток лужним реагентом;
- 6) вилучення сполук Fe^{2+} на йонообмінній смолі.

Серед існуючих численних методів очищення ПВ: реагентних, йонообмінних, сорбційних, мембранних, біохімічних, електрохімічних – найбільш поширеним є реагентний метод. При реагентному очищенні ПВ від йонів важких металів в якості лужних реагентів використовують гідроксид і карбонат натрію, а також більш дешевий гідроксид кальцію (вапно, вапняне молоко). Щорічно на підприємствах України в результаті процесу реагентної нейтралізації утворюється 10,0–12,5 тис. т гальванічних шламів [14].

Відомі мембранні способи очищення ПВ: зворотний осмос та ультрафільтрація [3, 14] – забезпечують достатньо високий ступінь очищення, дозволяють повертати очищену воду у виробництво і регенерувати розчинені речовини. При цьому витрати електроенергії є досить незначними. Установки зворотного осмосу та ультрафільтрації відрізняються компактністю і простотою експлуатації. Проте, з часом на поверхні мембран накопичуються затримані речовини, внаслідок чого знижується їх проникність і селективність [15]. Низька хімічна стійкість агресивних середовищах і висока собівартість мембран обмежують застосування мембранних способів – лише там, де середовища неагресивні і концентрації йонів металів не на багато перевищують ГДК [14].

Досить поширеними є сорбційні способи очищення гальванічних стоків: адсорбція та йонний обмін [3, 4, 14]. Але обмеження у промисловому використанні цих методів пов'язані з ускладненнями регенерації сорбенту.

Як видно з літературного огляду, існуючі способи переробки як ВТР, так і ПВ, що включають окиснення розчину, вилучення стравленого металу, не завжди є комплексними. Утилізація розчину або його компонентів та повернення води на технологічні потреби не є економічно доцільними для підприємств у зв'язку з високими витратами на реагенти, електроенергію. Така утилізація потребує додаткового технологічного обладнання і передбачає великі трудові затрати.

Тому слід вважати за перспективний напрям досліджень, присвячений пошуку оптимальних рішень комплексної переробки ВТР та очищення ПВ травлення сталевих поверхонь.

3. Мета та задачі досліджень

Метою роботи є розробка технології регенерації ферумовмісних травильних розчинів сталевих поверхонь. Її використання надасть можливість:

- очистити промивні води до вимог «Вода технічна» II категорії, яка використовується для приготування електролітів;
- регенерувати ВТР з метою їх повторного використання у процесі травлення сталевих поверхонь, що мі-

німізує їх скиди у навколишнє середовище та витрати підприємства;

– використати ВТР гальванічного виробництва в якості хімічних реагентів;

Для досягнення поставленої цілі були визначені наступні завдання:

– проаналізувати реагентне оброблення ПВ та розробити схему очищення ПВ до вимог «Вода технічна» II категорії;

– розробити схему регенерації травильних розчинів (ВТР) з метою їх повторного використання;

– дослідити ефективність застосування ВТР як хімічного реагенту для вилучення цинку з комплексних сполук гальванічних стоків, окиснення органічних сполук в лужних стічних водах після операцій знежирення;

– дослідити кислотно-основні та окисно-відновні властивості ВТР та ПВ, прийняті технологічні рішення обґрунтувати з погляду теорії концентрованих водних електролітів.

4. Матеріали та методи дослідження регенерації ВТР та очищення

Дослідження проводили на відпрацьованих технологічних розчинах та промивних водах травлення сталей підприємства ТзОВ «Завод метизних виробів» (м. Макіївка, Україна) в лабораторних і дослідно-промислових умовах.

Кислотно-основні та окисно-відновні властивості ВТР, ПВ вивчали методами потенціометричного титрування та хімічного осадження. Досліди проводили в реакторі періодичної дії при інтенсивному перемішуванні реагуючих речовин.

Кількісні аналізи на вміст йонів феруму проводили у лабораторних умовах методом фотометричного визначення з сульфосаліциловою кислотою за відомою методикою [16]. Визначали концентрацію Fe^{3+} в процесі реакції з лужним розчином H_2O_2 .

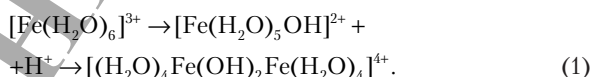
Потенціометричне титрування проводили на потенціометрі марки ЕВ 74 (Білорусія) (у лабораторних умовах) та у промислово-дослідних умовах з використанням портативного рН-метра «рН 602» (Україна). Потенціометричні визначення проводили за типовою методикою [16] титруванням розчинів ВТР стандартним розчином лугу.

5. Результати досліджень створення запропонованих технологій

5.1. Результати досліджень технології очищення промивних вод

Промивні води відносяться до категорії кислих ферумовмісних концентрованих розчинів.

Особливістю даної категорії є те, що йони металів присутні в розчині у формі йонів асоціатів. Відомо, що асоціати суттєво відрізняються від вільних йонів, що необхідно враховувати для визначення витратних коефіцієнтів для нейтралізації розчинів та осадження металів:



Слід відмітити, що для високих концентрацій (більше 1 г/дм^3) збільшується йонна сила розчину, що призводить до збільшення розчинності гідроксидів феруму. Тому очищення стічних вод проводили із застосуванням комбінованих реагентів: гідроксиду кальцію і флокулянту (марки Zetag 8180) (Німеччина); гідроксиду кальцію та силікагелю. Звичайно обробка лужним реагентом проводиться при певному співвідношенні $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$. Для цього стічна вода підлягає попередньому окисненню (наприклад, аерацією).

Гідроксиди, які знаходяться в осаді, сорбують йони, що сприяє зменшенню кількості солей в стічній воді. Осад, який формується, містить кристалічні сполуки, що забезпечує достатню повноту зневоднення шламів (осадів).

На першому етапі досліджень визначили можливість використання наступних способів обробки:

1) обробка гідроксидом кальцію і флокулянтом (Zetag 8180);

2) обробка гідроксидом кальцію і силікагелем;

3) обробка гідроксидом кальцію.

Результати проведених досліджень представлені у табл. 1.

Базуючись на представлених даних встановлено, що:

1) обробка тільки вапном не ефективна в зв'язку з тим, що завислі речовини не розділяються;

2) обробка вапном і силікагелем забезпечує високий ефект очистки, але утворюється складний за структурою осад, який погано ущільнюється;

3) більш ефективною є обробка вапном з флокулянтом (марки Zetag 8180).

Таблиця 1

Результати обробки ПВ різними реагентами

| № п/п | Методи обробки | Концентрація $\text{Fe}_{\text{кін.}}$, мг/дм^3 | Об'єм осаду |
|-------|--|---|--|
| 1 | Обробка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до ($\text{pH}_{\text{кін.}}=8,5$) | – | Завись не розділяється |
| 2 | Обробка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + силікагель до ($\text{pH}_{\text{кін.}}=8,5$) | 0,06 | $V_{\text{осаду}}=98\%$, осад погано розділяється |
| 3 | Обробка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + флокулянт (Zetag 8180) до ($\text{pH}_{\text{кін.}}=8,5$) | 0,13 | $V_{\text{осаду}}=20-30\%$ |

Після реагентного очищення оброблюваний розчин піддавали фільтруванню на фільтрі з пінополістирольним завантаженням з метою розділення зависі, а також для додаткового знезалізнення.

Далі, частину обробленої води пропускали через установку зворотного осмосу, що при подальшому змішуванні з основною частиною потоку забезпечує отримання води якості «Технічна вода» II категорії (табл. 2).

Результати проведених досліджень на предмет очищення ПВ відображенні у технологічній схемі (рис. 1)

Представлена технологічна схема апробована та впроваджена на ТзОВ «Завод метизних виробів» (м. Макіївка, Україна).

Таблиця 2

Показники очистки води

| Назва показника | Одиниці виміру | До очищення | Після очищення | ГДК Технічна вода II категорії |
|-----------------------|------------------------|-------------|----------------|-----------------------------------|
| pH | од. | 5÷6 | 7÷8 | 6÷9 |
| Ферум, Fe^{2+} | мг/дм ³ | 600 | 0,1 | 0,3 |
| Хлориди, Cl^- | мг/дм ³ | 627 | 98 | 100,0 |
| Сульфати, SO_4^{2-} | мг/дм ³ | 220 | 69,1 | 150,0 |
| Нітрати, NO_3^- | мг/дм ³ | 400 | 13 | 15,0 |
| Кальцій, Ca^{2+} | мг/дм ³ | 100 | 222 | 250,0 |
| Магній, Mg^{2+} | мг/дм ³ | 26,75 | 2,8 | 3,0 |
| Жорсткість | мг-екв/дм ³ | 10 | 1,8 | 2,0 |

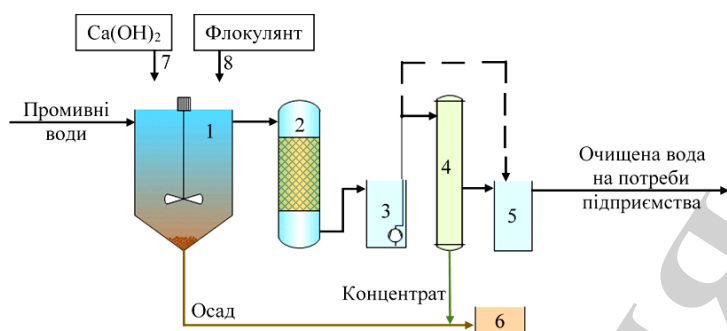


Рис. 1. Схема очищення промивних вод: 1 — хімічний реактор; 2 — пінопілістирольний фільтр; 3 — проміжна ємкість; 4 — установка зворотного осмосу; 5 — ємкість очищеної води; 6 — накопичувач осаду; 7, 8 — реагентне господарство

5. 2. Результати досліджень технології регенерації відпрацьованих травильних розчинів

Аналіз літературних даних дозволив обрати пероксид водню в якості окисника при регенерації ВТР. Були проведені дослідження окисно-відновних властивостей ВТР як з H_2O_2 , так і без нього при різних значеннях pH.

Відомо, що ініціаторами процесів, які розвиваються в присутності пероксиду гідрогену, є йони лужно-земельних та лужних металів. Тому, для регулювання pH застосовували як гідроксид натрію, так і гідроксид кальцію [5]. В експериментальних дослідженнях поряд з визначенням pH при додаванні лужних реагентів визначали значення Eh розчинів.

На основі отриманих практичних і теоретичних досліджень вважаємо, що властивості концентрованих водних систем потрібно характеризувати з точки зору гідратації йонів та утворених йонних асоціатів. При цьому не приймається принципова різниця між йонними асоціатами і звичайними комплексами. В даній роботі вважають, що йонні асоціати суттєво відрізняються від вільних йонів, що потрібно враховувати для визначення витратних коефіцієнтів нейтралізації розчинів та осадження компонентів з концентрованих водних систем.

При збільшенні концентрації електроліту все більша кількість води включається в склад гідратних оболонок. Зрештою, утворюється система, у якій вся вода

розподілена між йонами. Це відповідає структурі, складеної з одношарових гідратованих йонів (межа повної гідратації – МПГ).

Таким чином, в процесі експлуатації та обробки розчину травлення відбувається постійний перехід з водної структури до кристалогідратів. При будь-якій концентрації цю систему слід розглядати як одне ціле (табл. 3).

Таблиця 3

Зв'язок між концентрацією феруму у ВТР та МПГ

| Відпрацьовані травильні розчини сталевих поверхонь | Середня концентрація йонів, моль/л | Діапазон концентрацій області |
|--|------------------------------------|-------------------------------|
| Вихідний | 4,8 | до межі повної гідратації |
| В процесі експлуатації | 5,3 | межі повної гідратації |
| Відпрацьовані Після нейтралізації | 6–7 5 | після межі повної гідратації |

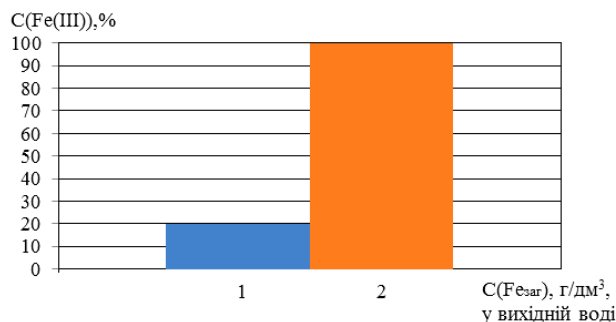


Рис. 2. Властивості розчинів після осадження феруму: 1 — концентрація феруму — 13 г/дм³, pH=2, Eh=680 мВ; 2 — концентрація феруму — 61 г/дм³, pH=1, Eh=460 мВ

З метою вибору оптимального способу регенерації травильних розчинів сталевих поверхонь, у роботі проведено ряд досліджень, які ґрунтувались на основі методів:

- 1) хімічного окиснення;
- 2) термічного із застосуванням каталізатору;
- 3) електрохімічного;
- 4) обробки лужним реагентом.

Результати досліджень наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати досліджень регенерації травильних розчинів

| № з/п | Метод обробки | Результати досліджень |
|-------|---|--|
| 1 | Окиснення пероксидом гідрогену | Ферум не вилучається, а лише переходить з однієї форми в іншу |
| 2 | Окиснення методом барботування та озонування в присутності каталізатору Cu в температурному діапазоні: $40-70^\circ\text{C}$ | Ферум не вилучається |
| 3 | Електрохімічна обробка із застосуванням залізних електродів | Ферум не вилучається |
| 4 | Обробка гідроксидом натрію в присутності і без каталізатору | Ферум частково вилучається у випадку обробки лужним реагентом без каталізатору, але утворюється у великій кількості складний за структурою осад, що погано зневоднюється |
| 5 | Обробка гідроксидом натрію та гідроксидом кальцію в присутності силікагелю в присутності каталізатору | Ферум частково вилучається, але утворюється завись, що не осаджується |
| 6 | Порівнювалась обробка гідроксидом натрію на гідроксидом кальцію при $\text{pH } 1-2$ та $4-4,2$ в присутності каталізатора | Із застосуванням гідроксиду кальцію при обробці до $\text{pH } 4-4,2$ – найкращий результат |

Відповідно до результатів проведених досліджень для регенерації травильних розчинів сталевих поверхонь була прийнята технологічна схема, яка включає наступні операції:

– відпрацьовані травильні розчини обробляються 40 %-ним розчином вапняного молока до досягнення значення $\text{pH}=4,2$, та розчином пероксиду гідрогену;

- розділення декантату від осаду;
- доукріплення отриманого декантату кислотою.

В результаті досліджень встановлено, що при концентрації феруму 17 г/дм^3 , що відповідає області концентрацій до межі повної гідратації йонів (МПГ), досягається максимальна ступінь перетворення $\alpha=1$ (табл. 5). А при концентрації 90 г/дм^3 (область після МПГ) досягається ступінь перетворення $\alpha=1$, при цьому значення E_h рівні $+600 \text{ мВ}$ та $+460 \text{ мВ}$ відповідно, а витрата окисника на одиницю маси феруму (II) – однакова.

Як розглядалось раніше у роботі [4], для ВТР сталевих поверхонь характерним є утворення комплексних сполук, тому процеси перетворення, що забезпечують регенерацію ВТР, можна охарактеризувати наступними типами реакцій:

- реакції, що супроводжуються зміною стану комплексоутворювача при окисненні розчину;
- реакції, що супроводжуються зміною у внутрішній сфері комплексоутворювача, при вилученні стравленого металу.

Таким чином, внутрішньосферний механізм переносу електронів (при окисненні) відбувається через ліганди (область після МПГ) чи воду (область до МПГ), які є загальними для координаційних сфер обох регенеруючих частинок.

При цьому відмічається, що реакція за другим механізмом є найбільш енерговигідною.

Як показали дослідження (табл. 5), без додавання реагенту окисника H_2O_2 при $\text{pH}>4$, окисно-відновний потенціал E_h зменшується до -110 мВ . У випадку попереднього введення окисника H_2O_2 , окисно-відновний потенціал ВТР збільшується до значень $+720 \div +400 \text{ мВ}$ і такий розчин можливо повернути в виробництво. Таким чином, з метою регенерації розчинів ВТР необхідно здійснювати наступні операції:

- додавання лужного реагенту до $\text{pH}=4$;
- додавання окисника;
- додавання лужного реагенту до $\text{pH}=5$.

За даними потенціометричного титрування ВТР ($C_{\text{HCl}}=200 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Fe}^{3+}}=30 \text{ г/дм}^3$) для нейтралізації за стехіометрією потрібно $7,5$ моль лугу. Витрата реагенту відповідає: $0,4-0,65$ (в інтервалі $\text{pH } 0,4-10,2$) від стехіометрії. На практиці витрачається $4,9$ моль (при цьому 98% до $\text{pH } 7$).

Таблиця 5

Дослідження кислотно-основних та окисно-відновних властивостей ВТР при дії реагенту $\text{Ca}(\text{OH})_2$

| № з/п | Витрата 20 %-ного розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мл/л | Значення pH , од. | Значення E_h , без дозування розчину H_2O_2 , мВ | Значення E_h , з дозуванням H_2O_2 , мВ |
|-------|---|----------------------------|--|---|
| 1 | 250 | 0,15 | – | – |
| 2 | 500 | 0,35 | 500 | – |
| 3 | 600 | 0,7 | – | 500 |
| 4 | 650 | 2,4 | – | 720 |
| 5 | 700 | 4,4 | -110 | 680 |
| 6 | 800 | 4,6 | – | 410 |
| 7 | 900 | 4,9 | – | – |
| 8 | 1100 | 5,3 | -120 | – |
| 9 | 1300 | 9 | -460 | 110 |

Таким чином, важливо відмітити, що витрата реагенту визначається початковою концентрацією кислоти.

Невідповідність теоретичних та експериментальних даних свідчить на користь ствердження того, що властивості вищевказаної категорії ВТР, які протікають при їх обробці, необхідно охарактеризувати на підставі якісних уявлень структури розчинів.

Початкові умови осадження феруму з ВТР відповідають області концентрацій до МПГ. Молекули води, що знаходяться безпосередньо близько до йону металу, можуть вступати з ним в хімічну взаємодію. При цьому аквакомплекс перетворюється в гідроксокомплекс.

В результаті витрата лужного реагенту на утворення нерозчинних гідроксидів зменшується.

Як видно, крива потенціометричного титрування (рис. 3) має два стрибки потенціалу, що дозволяє розділити процес осадження на два етапи. На першому етапі відбувається нейтралізація вільної кислоти (2) та утворення кристалічних центрів основної солі (3).

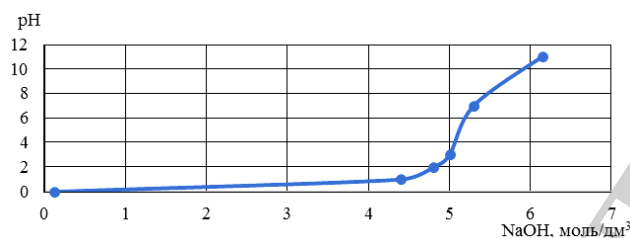
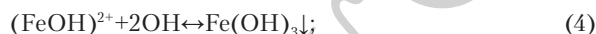


Рис. 3. Крива потенціометричного титрування розчину ферум(III)-хлоридного розчину ($\text{Fe} - 30 \text{ г/дм}^3$, $\text{HCl} - 200 \text{ г/дм}^3$)

На другому етапі осадження відбуваються процеси утворення та осадження гідроксидів металів з врахуванням переважаючого типу гідратації:

— коли переважають йони у формі $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$, тобто фізичний тип гідратації, реакція протікає через утворення основної солі (4);



— коли переважають гідратовані йони (5), наприклад у формі $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, тобто хімічний тип гідратації (специфічна гідратація).



Результати представлених досліджень відображені у запропонованій концепції регенерації травильних розчинів сталевих поверхонь, яка представлена наступною технологічною схемою (рис. 4). Дана технологія регенерації ВТР травлення сталевих поверхонь апробована та впроваджена на підприємстві ТзОВ «Завод метизних виробів» м. Макіївка, Україна. За рахунок впровадження запропонованої технології виробництво повертає біля 9 грн/м^3 рідких відходів, враховуючи усі витрати на реагенти та електроенергію.

В результаті очищення рідких відходів технологічного циклу травлення сталевих поверхонь утворюються осад.

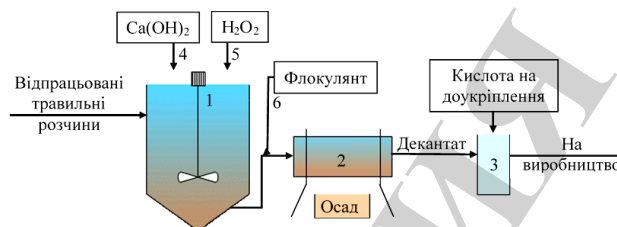


Рис. 4. Схема регенерації травильних розчинів: 1 — хімічний реактор; 2 — фільтрпрес; 3 — ємкість для доукріплення; 4, 5, 6 — реагентне господарство

Ферумовмісний осад після процесу регенерації ВТР одержали за схемою: підлогування ферум (III) хлоридного електроліту розчином NaOH з наступним його відстоюванням протягом 1,5–2,0 год. Отриманий осад представляє собою в'язку висококонцентровану суспензію темно-коричневого кольору. Вологість вихідного осаду складає 92–94 %, а його густина — 1170 кг/м^3 .

Осад характеризувався малим питомим опором $15\text{--}18 \cdot 10^{11} \text{ м/кг}$, що свідчить про можливість застосування типового обладнання для обробки даного осаду.

Продуктивність вакуум-фільтру при зневодненні ферумовмісного осаду складає $12\text{--}13 \text{ кг/м}^2\text{-год}$, товщина кеку дорівнює 5–6 мм, а його вологість 82–84 %. Кек добре відділяється від фільтрувальної тканини. Фільтрат темно-сірого кольору містить невелику зазвись. Вихідному осаду властива значна корозійна активність за відношенням до алюмінію.

Ферумовмісний осад після очищення ПВ одержали шляхом підлогування ферум (III) хлоридного електроліту за допомогою вапна з наступним відстоюванням протягом 1–2 год. Осад представляє собою в'язку висококонцентровану суспензію світло-коричневого кольору.

Вологість вихідного осаду складала 92,4 %, а його густина — 1200 кг/м^3 . Осаду властивий низький питомий опір $10\text{--}12 \cdot 10^{11} \text{ м/кг}$, що свідчить про високу ефективність обробки осаду на обладнанні зневоднення. Продуктивність барабанного вакуум-фільтру при зневодненні осаду складала $15\text{--}17 \text{ кг/м}^2\text{-год}$, а його товщина — 6–7 мм. Кек має вологість 86,5 % і легко відділяється від фільтрувальної тканини. Фільтрат — прозорий, містить легку зазвись.

5.3. Результати досліджень технології утилізації відпрацьованих травильних розчинів

Локальне оброблення відпрацьованих травильних розчинів сталевих поверхонь дозволяє використовувати їх в якості реагентів для очищення інших категорій рідких відходів гальванічного виробництва.

У роботі проведено спектр досліджень на предмет визначення оптимального методу утилізації ВТР шляхом їх використання в якості реагентів. В результаті досліджень встановлено, що найбільш ефективним є використання:

а) для очищення кислих стічних вод після операції підготовки поверхні (травлення), що містять йони феруму з концентрацією 20 г/дм^3 , $\text{pH} = 0,2 \pm 0,4$ та $E_h = +0,4 \text{ В}$;

б) для очищення лужних стічних вод після підготовки поверхні (після операцій амікатного цинкування) з концентрацією йонів цинку 8 г/дм^3 , $\text{pH} = 10$ та $E_h = +0,43 \text{ В}$ до досягнення $\text{pH} = 8$ та $E_h = +0,43 \pm 0,5 \text{ В}$, як це показано на рис. 5.

Використання в якості хімічного реагенту ВТР з подальшим підлучуванням забезпечує оптимальне вилучення цинку з комплексних сполук. Ефективність вилучення цинку з комплексних сполук збільшується при співсадженні з ферумом. При $pH=8$ і $Eh=0,43\pm 0,5$ відбувається перехід цинку в нерозчинну форму типу подвійного оксиду $ZnFe_2O_4$.

Використання ВТР сталевих поверхонь дозволяє не тільки підвищити ефект очищення, а й значно знизити витрати підприємства та реагенти, що показано у табл. 6.

Таблиця 6

Порівняння витрат реагентів з використанням та без використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва

| Назва реагенту | Кількість реагентів на 100 дм ³ металовмісних стічних вод після металопокриття | |
|-----------------------------------|---|---|
| | за використання в якості хімічних реагентів потоків стічних вод | без уведення в якості хімічних реагентів кислих стічних вод |
| Лужний реагент NaOH | 1000 г/на 100 дм ³ | 2000 г/на 100 дм ³ |
| Ефект очищення за йонами цинку, % | до 90 % | до 30 % |

Також досліджені умови використання ВТР для очищення лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні (знежирення). Це можна реалізувати наступним чином: кислі ВТР з показниками $pH=1,5$ та $Eh=+600\div+1110$ мВ застосовують для очищення лужних стічних вод після знежирення з $pH=10\div 12$ та $Eh=-200\div 300$ мВ до досягнення $pH=3\div 4$ та $Eh=+300\div+330$ мВ.

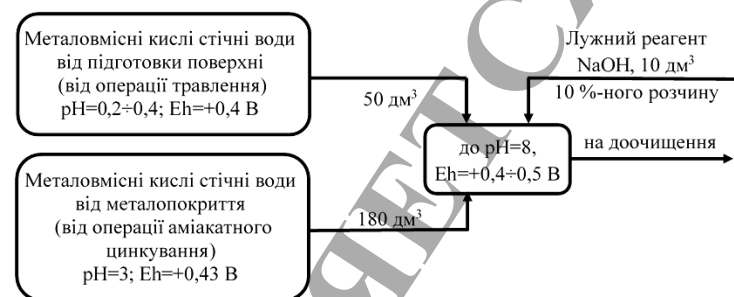


Рис. 5. Використання потоків стічних вод гальванічного виробництва в якості хімічних реагентів

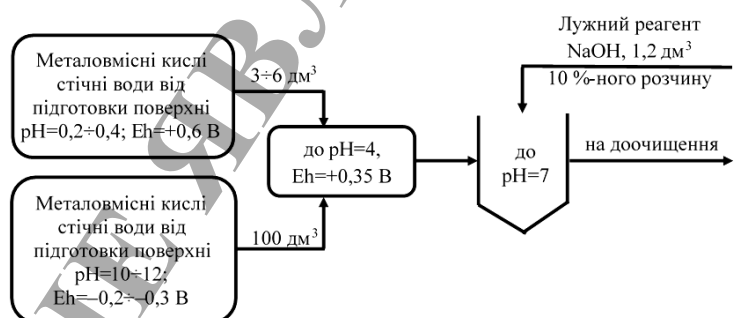


Рис. 6. Використання потоків стічних вод гальванічного виробництва в якості хімічних реагентів

Використання як хімічного реагенту кислих ВТР дає змогу забезпечити оптимальні умови окиснення органічних сполук в лужних стічних водах після операцій знежирення. При $pH=2,9\div 4$ та $Eh=+0,2\div+0,3$ присутні у ВТР сильні окиснювачі та йони металів змінної валентності (Fe, Cu, Cr) як каталізатори формують ділянку окиснення більшості органічних сполук. Окиснення органічних речовин може супроводжуватися сорбцією проміжних і кінцевих продуктів на гідроксокомплексів металів, які утворюються за $pH>3,5$. Це додатково знижує вміст органічних речовин на 15–30 %, сприяє створенню оптимальних умов очищення (табл. 7) [5].

Таблиця 7

Порівняння витрат реагентів з використанням та без використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва

| Назва реагенту | Кількість реагентів на 100 дм ³ металовмісних лужних стічних вод після підготовки поверхні | |
|---|---|--|
| | за використання в якості хімічних реагентів потоків стічних вод | без використання в якості хімічних реагентів потоків стічних вод |
| Лужний реагент NaOH | 100÷120 г | 500÷520 г |
| Кислий реагент H ₂ SO ₄ | – | 1800 г |

Описаний метод утилізації відпрацьованих травильних розчинів захищений патентом України [16].

6. Обговорення результатів дослідження регенерації ВТР та застосування ВТР як реагенту

Існуючі технології переробки ферумовмісних відходів травлення сталевих поверхонь потребують осучаснення з метою мінімізації скидів у навколишнє середовище та зниження витрат підприємства. Крім того, для неконцентрованих систем визначення основних технологічних параметрів не представляє труднощів. Задача ускладнюється при розгляді концентрованих водних систем у зв'язку з посиленням усіх форм міжмолекулярних взаємодій у розчині (йон-йон, йон-диполь, диполь-диполь), комплексотворення. Для розрахунків в таких розчинах вносяться стільки поправочних коефіцієнтів, що результати обчислень втрачають свою фізичну сутність. Тому, для висококонцентрованих розчинів основні технологічні параметри необхідно визначати експериментальним шляхом.

Дослідження проведені в рамках науково-дослідницької роботи кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства «Фізико-хімічні методи очищення водних систем» (номер державної реєстрації 0112U005999 від 03.02.2016 р.)

Дослідивши технологію очищення промивних вод, встановили, що найбільш ефективною є обробка вапном з флокулянт марки Zetag 8180. Після цього розчин піддавали фільтруванню на фільтрі з пінополістирольним завантаженням. Фільтр застосовувався для розділення зависі, а також для додаткового знезалізнення. Далі частину оброблюваної води пропускали через установку зворотного осмосу. Це забезпечує при подальшому змішуванні з основною частиною потоку отримання води якості «Технічна вода» II категорії.

З метою розробки технології регенерації ВТР проведені дослідження окисно-відновних властивостей як з H_2O_2 , так і без нього при різних значеннях рН. В результаті чого визначено оптимальну схему обробки, яка включає підлучення 40 % розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до досягнення рН=4,2 та обробку розчином H_2O_2 .

У результаті досліджень технології утилізації ВТР встановили, що ВТР можна застосовувати як хімічний реагент для вилучення цинку з комплексних сполук стічних вод гальванічного виробництва. ВТР також можна застосовувати для окиснення органічних сполук в лужних стічних водах після операцій знежирення.

Дослідження процесів, пов'язаних із застосуванням ВТР як реагенту, ще не закінчені. Багато питань теоретичних і експериментальних не вирішено при застосуванні кислих ВТР як хімічного реагенту для окиснення органічних сполук в лужних стічних водах після операцій знежирення.

В подальшому автори будуть працювати над розширенням області застосування ВТР у якості хімічних реагентів. До недоліків розроблених технологій слід віднести утворення гідроксидного осаду. Як утилізувати чи використати такий шлам – це мета і проблема подальшої роботи.

7. Висновки

У роботі представлені результати досліджень переробки рідких ферумовмісних відходів травлен-

ня сталевих поверхонь. Розроблені технологічні рішення регенерації та утилізації ВТР та очищення ПВ. Така технологія забезпечує замкнутий цикл ресурсоспоживання, мінімізує скиди відходів у навколишнє середовище та витрати підприємства. Крім того:

- розроблена та практично реалізована технологічна схема очищення промивних вод до норм «Вода технічна II категорії». Схема включає реагентне очищення лужним розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з флокулянт, фільтрування на фільтрі з пінополістирольним завантаженням, обробку частини потоку на блоці зворотного осмосу;

- розроблена та апробована у промислових умовах технологічна схема регенерації кислих ВТР. Схема включає підлучення 40 %-ним розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до досягнення значення рН=4,2, обробку розчином пероксиду гідрогену. Декантат відділяється від осаду та доукріплюється кислотою;

- використання потоків стічних вод гальванічного виробництва в якості хімічних реагентів: ВТР з подальшим підлучуванням забезпечує оптимальне вилучення цинку з комплексних сполук при співсажденні з ферумом (і утворенням подвійного оксиду ZnFe_2O_4); ВТР також забезпечує оптимальні умови окиснення органічних сполук в лужних стічних водах після операцій знежирення. Це дозволяє значно знизити витрати підприємства та реагенти;

- невідповідність теоретичних та експериментальних даних свідчить, що властивості вищевказаної категорії ВТР, необхідно охарактеризувати на підставі якісних уявлень про структуру розчинів. Початкові умови осадження феруму з ВТР відповідають області концентрацій до МПГ. Молекули води, що знаходяться безпосередньо близько до йону металу, можуть вступати з ним в хімічну взаємодію. При цьому аквакомплекс перетворюється в гідросокомплекс. В результаті витрата лужного реагенту на утворення нерозчинних гідроксисполук зменшується.

Література

1. Корчик, Н. М. Очистка и регенерация сточных вод гальванического производства [Текст] / Н. М. Корчик, С. В. Белікова // Екологія плюс. – 2012. – № 6 (33) – С. 10–13.
2. Пат. № 35548 UA. Спосіб регенерації і утилізації відпрацьованих травильних розчинів. МКП C01G 3/00 [Текст] / Дензанов Г. О., Петрук В. Г., Тхор І. І.; заявники патенту та власник патенту Дензанов Г. О. – № U200804873; заявл. 15.04.2008; опубл. 25.09.2008, Бюл. № 18. – 10 с.
3. Нестер, А. А. Стічні води підприємств та їх очищення [Текст] / А. А. Нестер, Н. М. Корчик, Б. А. Баран. – Хмельницьк: ХНУ, 2008. – 171 с.
4. Урецкий, Е. А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий [Текст] / Е. А. Урецкий. – Брест: БрГТУ, 2007. – 396 с.
5. Василенко, І. А. Залізооксидні пігменти. Синтез, модифікування, використання у різних галузях науки і техніки [Текст] / І. А. Василенко, О. А. Півоваров. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – 217 с.
6. Пат. № 102154 UA. Спосіб утилізації кислих залізовмісних розчинів. МКП C09C 1/22 [Текст] / Василенко І. А., Куманьов С. О.; заявники та власники патенту Василенко І. А., Куманьов С. О. – № a201112825; заявл. 01.11.2011; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 11. – 6 с.
7. Кругликов, С. С. Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза [Текст] / С. С. Кругликов, Д. Ю. Тураев, А. М. Бузикова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 1. – С. 40–48.
8. Пат. № 91164 UA. Спосіб одержання залізооксидного пігменту. МКП C09C 1/22, 1/24 [Текст] / Мельников Б. І., Василенко І. А., Вакал С. В., Золотарьов О. Є.; заявники та власник патенту Мельников Б. І. – № 200907856; заявл. 27.07.2009; опубл. 26.06.2010, Бюл. № 12. – 8 с.

9. Aydin, A. A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate [Text] / A. A. Aydin, A. Aydin // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 270. – P. 35–44. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.017
10. Sharma, V. K. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper(I) cyanide [Text] / V. K. Sharma, R. A. Yngard, D. E. Cabelli, J. C. Baum // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – Vol. 77, Issue 6. – P. 761–767. doi: 10.1016/j.radphyschem.2007.11.004
11. Пат. № 100944 UA. Спосіб одержання жовтого залізооксидного пігменту. МКП C09C 1/22, 1/24; C01G 45/02 [Текст] / Василенко І. А., Куманьов С. О.; заявники та власники патенту Василенко І. А., Куманьов С. О. – № 201112246; заявл. 19.10.2011; опубл. 11.02.2013, Бюл. № 3. – 12 с.
12. Пат. № 99538 UA. Спосіб одержання чорного залізооксидного пігменту. МКП C09C 1/22, 1/24, 1/62, 3/06 [Текст] / Василенко І. А., Чиванов В. Д., Бордунова О. Д.; заявники та власники патенту Василенко І. А., Чиванов В. Д., Бордунова О. Д. – № 201101341; заявл. 07.02.2011; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 16. – 8 с.
13. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні: за даними Міністерства охорони навколишнього природного середовища України за 2007–2009 рр [Електронний ресурс]. – Міністерство екології та природних ресурсів України. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/>
14. Запольський, А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст]: підр. / А. К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
15. Пат. № 76053A UA. Спосіб очищення стічних вод гальванічного виробництва. МКП C02F 9/04 [Текст] / Корчик Н. М., Яцков М. В., Белікова С. В.; заявники та власник патенту Корчик Н. М. – № u201206086; заявл. 21.05.2012; опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24. – 11 с.
16. Федущак, Н. К. Аналітична хімія [Текст] / Н. К. Федущак, Ю. Д. Бідниченко, С. Ю. Крамаренко. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 477 с.